

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11314030
PUBLICATION DATE : 16-11-99

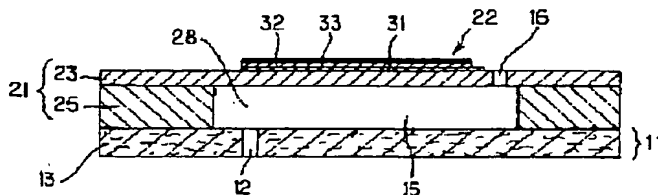
APPLICATION DATE : 26-11-98
APPLICATION NUMBER : 10335858

APPLICANT : NGK INSULATORS LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI NOBUO;

INT.CL. : B01J 2/04 B01J 19/00 B05B 7/00
C01B 13/34 H01L 41/09

TITLE : PRODUCTION OF POWDER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing powder capable of producing a powder within a sharp particle size distribution.

SOLUTION: Liquid to be a precursor of a ceramic material is sprayed to form fine liquid drops and then the fine liquid drops are heated. Consequently, a ceramic powder containing secondary particles with 10-180 μm particle diameter and of which 90% or more particles are within a particle distribution range of $\pm 10\%$ of the average particle diameter can be obtained. A liquid spraying apparatus is so manufactured by joining a pump part 21 in which a plurality of liquid pressurizing chambers 15 corresponding to nozzle holes 12 are formed to a nozzle part 11 in which a plurality of the nozzle holes 12 for spraying a liquid are formed as to spray a liquid supplied to the liquid pressurizing chambers 15 through the nozzle holes 12 by generating pressure in the liquid pressurizing chambers 15 by deforming parts of walls of the liquid pressurizing chambers 15 by piezoelectric/electrostrictive elements 22. The nozzle part 11 and the pump part 21 are made of a zirconia ceramic.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-314030

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 2/04

B 0 1 J 2/04

19/00

19/00

N

B 0 5 B 7/00

B 0 5 B 7/00

C 0 1 B 13/34

C 0 1 B 13/34

H 0 1 L 41/09

H 0 1 L 41/08

C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-335858

(71)出願人 000004064

(22)出願日 平成10年(1998)11月26日

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号

(31)優先権主張番号 特願平9-335210

(72)発明者 武内 幸久

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

(32)優先日 平9(1997)12月5日

本碍子株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(72)発明者 高橋 伸夫

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

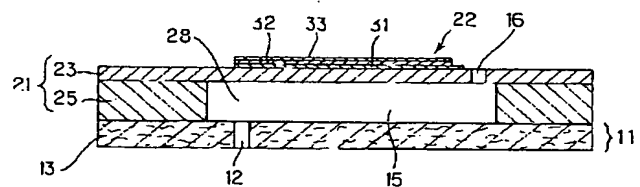
(74)代理人 弁理士 渡邊 一平

(54)【発明の名称】 粉末の製造方法

(57)【要約】

【課題】 粒度分布のシャープな粉末を得ることができる粉末の製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミック材料の前駆体となる液体を吐出して微小液滴を形成した後、微小液滴を加熱処理する。これにより、2次粒子径が10～180 μ mで、その粒度分布が平均粒径に対して $\pm 10\%$ 以内に90%以上の粒子が存在するセラミック粉末を得る。液体噴射装置は、液体を噴射させる複数のノズル孔12が設けられたノズル部11に対して、ノズル孔12に対応する複数の液体加圧室15が設けられたポンプ部21を接合し、液体加圧室15の壁部の一部を圧電/電歪素子22によって変形させて液体加圧室15に圧力を生じさせることにより、液体加圧室15に供給される液体を、ノズル孔12から噴射させるようにした装置で、ノズル部11及びポンプ部21をジルコニアセラミックスで構成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック材料の前駆体となる液体を吐出して微小液滴を形成した後、該微小液滴を加熱処理することにより、2次粒子径が10～180 μ mで、その粒度分布が平均粒径に対して $\pm 10\%$ 以内に90%以上の粒子が存在するセラミック粉末を得ることを特徴とする粉末の製造方法。

【請求項2】 セラミック材料の前駆体となる液体を2種類以上吐出して、飛行・浮遊過程で液滴同士を衝突合体させ、微小反応生成物を生成させた後、加熱処理する請求項1記載の粉末の製造方法。

【請求項3】 液体の吐出をマイクロポンプ方式で行う請求項1又は2記載の粉末の製造方法。

【請求項4】 マイクロポンプ方式が、圧電体を駆動させて液を吐出する圧電式液吐出方式である請求項3記載の粉末の製造方法。

【請求項5】 圧電式液吐出方式が、液体を噴射させる複数のノズル孔が設けられたノズル部に対して、該ノズル孔に対応する複数の液体加圧室が設けられたポンプ部を接合し、該液体加圧室の壁部の一部を圧電／電歪素子によって変形させて該液体加圧室に圧力を生じさせることにより、該液体加圧室に供給される液体を、前記ノズル孔から噴射させるようにした液体噴射装置であって、前記ノズル部及びポンプ部をジルコニアセラミックスで構成してなる液体噴射装置を用いる請求項4記載の粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、いわゆるマイクロポンプ方式を利用した液体の精密噴霧により、粒度分布のシャープな粉末を得ることができる粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、セラミックス、金属などの粉末が、構造材料など各種用途に用いられており、そのために種々の粉末製造方法が実施されている。粉末の製造方法としては、原料を湿式又は乾式で粉砕する方法や、液体を噴霧してその液滴を熱風によって瞬時に乾燥して粉末を得る、いわゆるスプレードライ方法などの方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらの方法は大量生産に適しており、工業的に利するところ、大なるものであるが、粒度分布がブロードに（広く）なり、均一な粉末粒子を得ることは困難であった。そのため、通常は粉末製造後に篩分けを行って、粒径を揃えることをしているが均一性をより高めるには限界があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところ

は、粒度分布のシャープな粉末を得ることができる粉末の製造方法を提供することにある。即ち、本発明によれば、セラミック材料の前駆体となる液体を吐出して微小液滴を形成した後、該微小液滴を加熱処理することにより、2次粒子径が10～180 μ mで、その粒度分布が平均粒径に対して $\pm 10\%$ 以内に90%以上の粒子が存在するセラミック粉末を得ることを特徴とする粉末の製造方法、が提供される。

【0005】 本発明においては、セラミック材料の前駆体となる液体を2種類以上吐出して、飛行・浮遊過程で液滴同士を衝突合体させ、微小反応生成物を生成させた後、加熱処理することが好ましい。また、本発明では、液体の吐出をマイクロポンプ方式で行うことが好ましく、このマイクロポンプ方式は、圧電体を駆動させて液を吐出する圧電式液吐出方式であることが望ましい。さらに、この圧電式液吐出方式としては、具体的には、液体を噴射させる複数のノズル孔が設けられたノズル部に対して、該ノズル孔に対応する複数の液体加圧室が設けられたポンプ部を接合し、該液体加圧室の壁部の一部を圧電／電歪素子によって変形させて該液体加圧室に圧力を生じさせることにより、該液体加圧室に供給される液体を、前記ノズル孔から噴射させるようにした液体噴射装置であって、前記ノズル部及びポンプ部をジルコニアセラミックスで構成してなる液体噴射装置を用いることが、耐薬品性、耐熱性に優れていることから、好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の粉末の製造方法は、セラミック材料の前駆体となる液体を、いわゆるマイクロポンプ方式にて吐出して微小液滴を形成した後、この微小液滴を加熱処理することで、粒度分布がシャープなセラミック粉末を得るものである。

【0007】 本発明で用いるマイクロポンプ方式としては、従来からインクジェット記録等で知られている方式が採用できる。具体的には、荷電制御方式、電気機械変換方式、電気熱変換方式、および静電吸引方式などを挙げることができる。荷電制御方式は、圧力により、連続噴射している液滴に、励振・振動周波数を同期させて微小液滴を形成させる。この液滴を帯電させ、偏向電極により制御して吐出、非吐出を制御する。電気機械変換方式は、圧電素子など類似機能をもつ素子を振動させ、それがもつエネルギーを利用して液滴を微粒子化し、吐出させるシステムである。

【0008】 電気熱変換方式は、発熱素子により液中に気泡を発生させ、その圧力で液滴を吐出させる。また、静電吸引方式は、液体を静電気力によって吸引し、吐出させる。

【0009】 本発明においては、上記したマイクロポンプ方式のうち、液体を加熱することなしに吐出圧が得られる電気機械変換方式である圧電式液吐出方式を用い

ることが好ましい。そして、具体的な装置としては、液体を噴射させる複数のノズル孔が設けられたノズル部に対して、該ノズル孔に対応する一つまたは複数の液体加压室が設けられたポンプ部を接合し、該液体加压室の壁部の一部を圧電／電歪素子によって変形させて該液体加压室に圧力を生じさせることにより、該液体加压室に供給される液体を、前記ノズル孔から噴射させるようにした液体噴射装置（液滴吐出装置）であり、これらのノズル部及びポンプ部をジルコニアセラミックスで構成してなる装置が望ましい。

【0010】 この液体噴射装置の一例を図1に示す。図1において、ノズル部11は、複数のノズル孔12が設けられた薄肉平板状のノズルプレート13をジルコニアセラミックスのグリーンシートで形成し、一方、ポンプ部21は、複数の窓部28が形成されたスペーサプレート25と、スペーサプレート25の一方の側に重ね合わされて窓部28を覆蓋する閉塞プレート23とを、同じくそれぞれジルコニアセラミックスのグリーンシートで形成し、全体を積層し、一体焼成して構成されている。なお、閉塞プレート23には液体流入口16が設けられている。そして、閉塞プレート23の外面上には、下部電極31、圧電／電歪層32および上部電極33からなる圧電／電歪素子22が形成されている。

【0011】 上記のような液体噴射装置によれば、上部電極33と下部電極31との間に電界が生じると、圧電／電歪層32が変形し、窓部28が覆蓋されて形成されたキャビティ（液体加压室）15の容積が減少することにより、キャビティ15内に充填された液体がキャビティ15に連通するノズル孔12から噴射される。

【0012】 図2は、液体噴射装置の他の例を示すもので、いわゆるポンプ部とノズル部が共用された構成を示す。すなわち、ポンプ部21は、複数の窓部28が形成されたスペーサプレート25と、スペーサプレート25の一方の側に重ね合わされて窓部28を覆蓋する閉塞プレート23と、スペーサプレート25の他方の側に重ね合わされて窓部28を覆蓋する基板プレート27とを、それぞれジルコニアセラミックスのグリーンシートで形成し、一体焼成して構成される。そして、この実施例では、スペーサプレート25の一部にノズル孔12及び液体流入口16を設けることにより、ポンプ部21自体がノズル機能をも合わせ持つようにしている。

【0013】 以上のように、本発明において、液体噴射装置はその構成材料がすべてジルコニアセラミックスで構成されているため、例えば、アセトン系、塩酸系などのセラミック材料前駆体の液体を用いる場合であっても、適用が可能であり、耐薬品性、耐熱性、靱性にも優れる。

【0014】 本発明では、上記のようなマイクロポンプ方式の液体噴射装置を用いて、セラミックス材料の前駆体となる液体を吐出して微小液滴を形成し、この微小

液滴を加熱処理して所望のセラミック粉末を得る。このように、マイクロポンプ方式の液体噴射装置を用いて液体を吐出しているため、この微小液滴を加熱すると、微小粉末で、かつその粒度分布が極めてシャープな均一な粒径のセラミック粉末を得ることができる。具体的には、粒径が $10 \sim 180 \mu\text{m}$ で、粒度分布が平均粒径に対して $\pm 10\%$ 以内に 90% 以上の粒子が存在するセラミック粉末を得ることができる。

【0015】 微小液滴の加熱処理方法としては、通常の加熱手段を用いることができ、例えば、微小液滴を加熱炉中へ噴霧して乾燥、熱処理する方法や、いわゆるスプレードライ方法のごとく、微小液滴を熱風によって瞬時に乾燥、微粉化する方法など、用途に応じて適宜の手段を用いることができる。また、本発明において、対象となる液体としては、セラミック材料の前駆体となる液体であるが、これには、例えば、セラミック材料を所定濃度含有するスラリーを含む。

【0016】 以上、本発明に関して、マイクロポンプ方式により、液体を噴射した後これを加熱することを説明したが、その他に、マイクロポンプ方式により液体を噴射する装置を2種類用意し、それぞれの装置から噴射された微小液滴を互いに衝突させて所望の粒子を形成することも可能である。例えば、互いに反応する2種類の液体を噴射して衝突させ、両液滴を反応させることにより、短い反応時間の反応生成物も安定して得ることができる。また、衝突させる液体量を容易に制御できるので、反応量を任意に制御することができる。さらに、2種類の液体の互いの衝突速度、量を制御できるため、粒径、粒子形状も任意に設定することも可能となる。

【0017】

【実施例】 次に、本発明を具体的な実施例により、さらに説明する。

（実施例1）図3に示す粉末製造装置を用いた。塩化ジルコニウムのエチルアルコール溶液を、図1に示す構造の液滴吐出装置40を用い、電磁シャッター41により加熱用外部ヒーター42を備えた石英製加熱炉43中に間欠的に噴霧し、加熱炉43中で噴霧された液滴を乾燥、熱分解して、ジルコニアセラミック粉末Aを得た。図中、44はエア導入口、45は排気口、46は粒子回収ボックスである。得られたジルコニアセラミック粉末Aは、平均粒径 $20 \mu\text{m}$ で、この平均粒径に対して、粒子径分布は、 92% の粒子が $\pm 10\%$ の範囲に入る均一なものであった。

【0018】（実施例2）図4に示す粉末製造装置を用いた。塩化ジルコニウムのエチルアルコール溶液を液滴吐出装置40aから、また、水酸化ナトリウムのエチルアルコール溶液を液滴吐出装置40bから、電磁シャッター41a、41bを介し各々浮遊中に衝突合体するように配置、制御して微小液滴として吐出し、空中で衝突合体させた。その後、加熱炉43中で乾燥、熱分解して

ジルコニア混合粉末を得た。合体した液滴内部での反応により、水酸化ジルコニウムの微結晶が生成し、その後加熱による脱水反応でジルコニアが生成したため、実施例1と比較して、より一次粒子の微細で均一な粒子を得ることができた。

【0019】（実施例3）図5に示す粉末製造装置を用いた。この装置では、2種類の液体を噴霧するために2種の液滴吐出装置50、51を用いた。なお、52はタンクで、53はタンクへの液の注入口、54は取り出し口である。塩化ジルコニウムのエチルアルコール溶液を、図2に示す構造の液滴吐出装置50から、アルミニウムエトキシドのエチルアルコール溶液を、図3に示す構造の液滴吐出装置51を用いて、タンク52内に貯留した水酸化ナトリウムのエチルアルコール溶液中へ噴霧し、当該液中において反応させた。得られた反応生成物は、その後、図示しない液／粒子分離装置に移送し、そこで反応生成物を分離し、加熱分解させることで、ジルコニア粒子とアルミナ粒子の混合粉末を得た。

【0020】この実施例においては、液滴吐出装置50、51の吐出量を適宜コントロールすることにより、所望の混合比で、しかも均一に混合されたジルコニア粒子とアルミナ粒子の混合粉末を得ることができた。この粉末は、アルミナ／ジルコニア複合セラミックスを作製するに際し、均一に分散複合化させる点から極めて好適である。なお、実施例1、2のように、空中で加熱により固化させる方法は、実施例3のように、液体中で固化させた後熱処理固化する方法に比較して、液滴形状の維持が容易になり、分離乾燥工程での合体が生じにくいという利点がある。

【0021】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の製造方法によれば、粒度分布のシャープな均一な粒度の粉末を得ることができる。また、ノズル部及びポンプ部をジルコニアセラミックスで構成した圧電式液吐出方式の液体噴射装置を用いると、耐薬品性、耐熱性、靱性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における圧電式液吐出方式の液体噴射装置（液滴吐出装置）の一例を示す断面図である。

【図2】 本発明で用いる液体噴射装置（液滴吐出装置）の他の例を示す断面図である。

【図3】 本発明方法を実施した粉末製造装置の一例を示す概略図である。

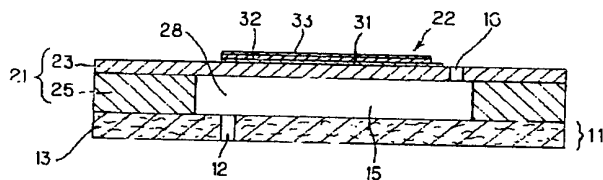
【図4】 本発明方法を実施した粉末製造装置の他の例を示す概略図である。

【図5】 本発明方法を実施した粉末製造装置のさらに別の例を示す概略図である。

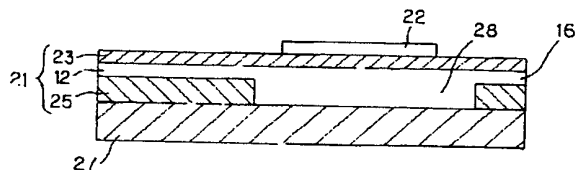
【符号の説明】

11…ノズル部、12…ノズル孔、13…ノズルプレート、15…キャビティ、16…液体流入口、21…ポンプ部、22…圧電／電歪素子、23…閉塞プレート、25…スペーサプレート、27…基板プレート、28…窓部、31…下部電極、32…圧電／電歪層、33…上部電極、40…液滴吐出装置、41…電磁シャッター、42…加熱用外部ヒーター、43…石英製加熱炉、44…エア導入口、45…排気口、46…粒子回収ボックス、50、51…液滴吐出装置、53…注入口、54…取り出し口。

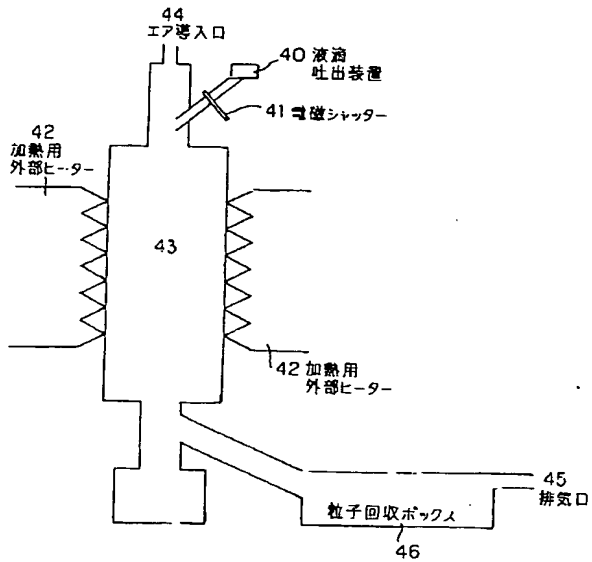
【図1】



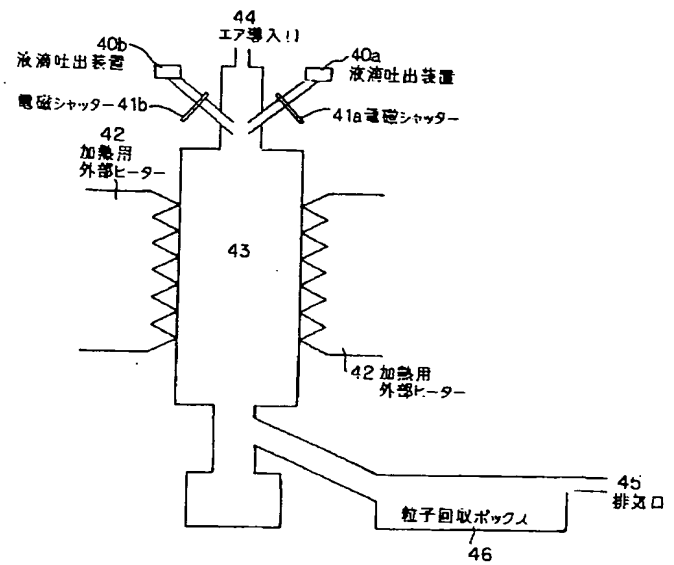
【図2】



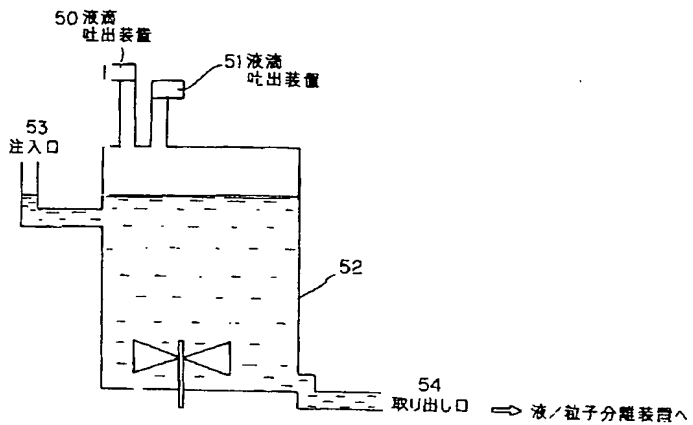
【図3】



【図4】



【図5】



THIS PAGE BLANK (USPTO